

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Januar 2005 (06.01.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/000930 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 18/08**,
18/12, 18/44, C09D 175/06

(74) Anwälte: **DECKERS, Hellmuth, Alexander** usw.; Bahn-
hofstrasse 26 A, 55218 Ingelheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/006689

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. Juni 2004 (21.06.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
A 991/2003 27. Juni 2003 (27.06.2003) AT

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **SURFACE SPECIALTIES AUSTRIA GMBH**
[AT/AT]; Bundesstrasse 175, A-8402 Werdorf (AT).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHAFHEUTLE**,
Markus [DE/AT]; Mariatrosterstrasse 247, A-8044 Graz
(AT). **ARZT, Anton** [AT/AT]; Arztlweg 13, A-8430
Neutillmitsch (AT). **BURKL, Julius** [AT/AT]; Pe-
ter-Rosegger-Strasse 38a, A-8053 Graz (AT). **GARBER**,
Gudrun [AT/AT]; Tobisegg 132, A-8503 St. Josef (AT).
JEDLICKA, Rudolf [AT/AT]; Franz-Liszt-Gasse 19,
A-2700 Wiener Neustadt (AT). **PETRITSCH, Gerlinde**
[AT/AT]; Mantscha 79, A-8054 Graz (AT). **WANGO**,
Jörg [AT/AT]; Waldweg 16, A-8142 Wundschuh (AT).
PITTERMANN, Renate [AT/AT]; Takern II 164, A-8321
St. Margarethen/Raab (AT).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: **WATER-DILUTABLE POLYURETHANE DISPERSIONS**

(54) Bezeichnung: **WASSERVERDÜNNBARE POLYURETHANDISPERSIONEN**

(57) Abstract: The invention relates to water-dilutable polyurethane dispersions containing structural elements derived from polyisocyanates A, polyols B having a numerical average molar physical mass M_n of at least 400 g/mol, compounds D which contain at least two groups which can react to isocyanate groups and at least one group capable of forming anions, low molecular polyols E which do not include another group which can react to isocyanate groups, compounds G which are monofunctional in relation to isocyanates or contain active hydrogen having various types of reactivities and which are different from compounds E. The invention is characterised in that polyols B contain at least one physical mass part of 85 % in relation to polycarbonate polyols B1. The invention also relates to the use thereof in coating agents.

(57) Zusammenfassung: Wasserverdünnbare Polyurethan-Dispersionen, enthaltend Bausteine abgeleitet von Polyisocyanaten A, Polyolen B mit einer zahlenmittleren molaren Masse M_n von mindestens 400 g/mol, Verbindungen D, die mindestens zwei gegen-
über Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweisen, niedermolekularen Polyolen E, die gegenüber Isocyanatgruppen keine weiteren reaktiven Gruppen tragen, Verbindungen G, die gegenüber Isocyanaten monofunktionell sind oder aktiven Wasserstoff unterschiedlicher Reaktivität enthalten und von den Verbindungen E verschieden sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyole B mindestens einen Massenanteil von 85 % an Polycarbonat-Polyolen B1 enthalten, und ihre Verwendung in Beschichtungsmitteln.



WO 2005/000930 A1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

IAP20 Rec'd PCT/PTO 19 DEC 2005

1

Wasserverdünnbare Polyurethandispersionen

Die Erfindung betrifft wasserverdünnbare Polyurethandispersionen. Die Erfindung betrifft weiter deren Herstellung sowie deren Anwendung als Lackbindemittel zur Herstellung von Beschichtungen, die eine verbesserte Hydrolysestabilität aufweisen.

Beschichtungen mit weichem Griff ("Soft feel") hergestellt mit wäßrigen Bindemitteln werden beispielsweise in der EP-A 0 669 352 beschrieben. Als Bindemittel werden hier wäßrige Polyester-Polyurethan-Dispersionen eingesetzt. Die Polyester-Polyole, die hier genannt sind, können auch Polycarbonat-Polyole enthalten, wobei deren Massenanteil, bezogen auf die Summe der Massen der eingesetzten hochmolekularen Polyole, maximal $75 / (75 + 15) = 83,3 \%$ beträgt.

In den Untersuchungen, die zu der vorliegenden Erfindung geführt haben, wurde festgestellt, daß Beschichtungen auf Basis derartiger Bindemittel eine ungenügende Stabilität ihrer Gebrauchseigenschaften aufweisen. Dies zeigt sich häufig erst nach längerer Benutzung lackierter Gegenstände und äußert sich in der Ausbildung einer klebrigen und daher auch stark verschmutzenden Oberfläche.

Es besteht daher die Aufgabe, ein Bindemittel für wäßrige Beschichtungsmittel zur Verfügung zu stellen, das zu "soft feel"-Beschichtungen mit verbesserten Gebrauchseigenschaften führt. Diese Aufgabe wird durch die erfindungsgemäßen wasserverdünnbaren Polyurethan-Dispersionen gelöst.

Die Erfindung betrifft daher wasserverdünnbare Polyurethan-Dispersionen, enthaltend Bausteine abgeleitet von mehrfunktionellen Isocyanaten A, Polyolen B mit einer zahlenmittleren molaren Masse M_n von mindestens 400 g/mol, gegebenenfalls niedermolekularen Polyolen C mit M_n unter 400 g/mol, Verbindungen D, die mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweisen, niedermolekularen Polyolen E, die gegenüber Isocyanatgruppen keine weiteren reaktiven Gruppen tragen, Verbindungen G, die gegenüber Isocyanaten monofunktionell sind

BESTÄTIGUNGSKOPIE

oder aktiven Wasserstoff unterschiedlicher Reaktivität enthalten und von den Verbindungen **E** verschieden sind, sowie gegebenenfalls Verbindungen **H**, die von **B**, **C**, **D**, **E** und **G** verschieden sind und mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktive Gruppen enthalten. Dabei enthalten die Polyole **B** mindestens einen Massenanteil von 85 % an Polycarbonat-Polyolen **B1**, bevorzugt mindestens 90 %, und insbesondere mindestens 95 %. Es ist besonders bevorzugt, ausschließlich Polycarbonat-Polyole **B1** zur Synthese der erfindungsgemäßen wasser-
verdünnbaren Polyurethan-Dispersion einzusetzen.

Die Isocyanate **A** sind mindestens difunktionell und können ausgewählt werden aus aromatischen und aliphatischen linearen, cyclischen oder verzweigten Isocyanaten, insbesondere Diisocyanaten. Werden aromatische Isocyanate eingesetzt, so werden diese bevorzugt in Mischung mit den genannten aliphatischen Isocyanaten verwendet. Dabei ist der Anteil der aromatischen Isocyanate bevorzugt so zu wählen, daß die Anzahl der durch diese in die Mischung eingeführten Isocyanatgruppen zumindest 5 % geringer ist als die Anzahl der nach der ersten Stufe verbleibenden Isocyanatgruppen in dem erzeugten Präpolymer. Bevorzugt werden Diisocyanate, wobei bis zu 5 % von deren Masse durch trifunktionelle oder höherfunktionelle Isocyanate ersetzt werden kann.

Die Diisocyanate besitzen vorzugsweise die Formel $Q(NCO)_2$, wobei **Q** für einen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 40 C-Atomen, insbesondere 4 bis 20 C-Atomen steht und vorzugsweise einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet. Beispiele derartiger bevorzugt einzusetzender Diisocyanate sind Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, 2,2,4- oder 2,4,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat, Dodecamethylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat (Isophorondiisocyanat, IPDI), 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylpropan-(2,2), 1,4-Diisocyanatobenzol, 2,4- oder 2,6-Diisocyanatotoluol bzw. Gemische dieser Isomeren, 4,4'- oder 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 4,4'-Diisocyanatodiphenylpropan-(2,2),

p-Xylylendiisocyanat und alpha, alpha, alpha', alpha'-Tetramethyl-m- oder p-Xylylendiisocyanat sowie aus diesen Verbindungen bestehende Gemische.

Neben diesen einfachen mehrfunktionellen Isocyanaten sind auch solche geeignet, die Heteroatome in dem die Isocyanatgruppen verknüpfenden Rest enthalten. Beispiele hierfür sind mehrfunktionelle Isocyanate, die Carbodiimidgruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Urethangruppen, acylierte Harnstoffgruppen oder Biuretgruppen aufweisen. Bezüglich weiterer geeigneter Isocyanate sei beispielsweise auf die DE-A 29 28 552 verwiesen.

Geeignet sind auch "Lackpolyisocyanate" auf Basis von Hexamethylendiisocyanat oder von 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-4-isocyanatomethyl-cyclohexan (IPDI) und/oder Bis(isocyanatocyclohexyl)-methan, insbesondere solche, welche ausschließlich auf Hexamethylendiisocyanat basieren. Unter "Lackpolyisocyanaten" auf Basis dieser Diisocyanate sind die an sich bekannten Biuret-, Urethan-, Uretidion- und/oder Isocyanuratgruppen aufweisenden Derivate dieser Diisocyanate zu verstehen, die im Anschluß an ihre Herstellung bei Bedarf in bekannter Weise, vorzugsweise durch Destillation von überschüssigem Ausgangsdiisocyanat bis auf einen restlichen Massenanteil von weniger als 0,5 % befreit worden sind. Zu den bevorzugten, erfindungsgemäß zu verwendenden aliphatischen mehrfunktionellen Isocyanaten gehören den obengenannten Kriterien entsprechende, Biuretgruppen aufweisende mehrfunktionelle Isocyanate auf Basis von Hexamethylendiisocyanat, wie sie beispielsweise nach den Verfahren der US-Patentschriften 3 124 605, 3 358 010, 3 903 126, 3 903 127 oder 3 976 622 erhalten werden können, und die aus Gemischen von N,N,N-Tris-(6-isocyanatohexyl)-biuret mit untergeordneten Mengen seiner höheren Homologen bestehen, sowie die den genannten Kriterien entsprechenden cyclischen Trimerisate von Hexamethylendiisocyanat, wie sie gemäß US-A 4 324 879 erhalten werden können, und die im wesentlichen auf N,N,N-Tris-(6-isocyanatohexyl)-isocyanurat im Gemisch mit untergeordneten Mengen an seinen höheren Homologen bestehen. Insbesondere bevorzugt werden den genannten Kriterien entsprechende Gemische aus Uretidion- und/oder Isocyanuratgruppen aufweisenden mehrfunktionellen Isocyanaten auf Basis von Hexamethylendiisocyanat, wie sie durch katalytische Oligomerisierung von Hexamethylendiisocyanat unter Verwendung von Trialkylphosphanen entstehen. Besonders

bevorzugt sind die zuletzt genannten Gemische einer Viskosität bei 23 °C von 50 mPa·s bis 20 000 mPa·s und einer zwischen 2,0 und 5,0 liegenden NCO-Funktionalität.

Bei den erfindungsgemäß ebenfalls geeigneten, jedoch bevorzugt in Mischung mit den vorge-
5 nannten mehrfunktionellen aliphatischen Isocyanaten einzusetzenden mehrfunktionellen
aromatischen Isocyanaten handelt es sich insbesondere um "Lackpolyisocyanate" auf Basis
von 2,4-Diisocyanatotoluol oder dessen technischen Gemischen mit 2,6-Diisocyanatotoluol
oder auf Basis von 4,4-Diisocyanatodiphenylmethan bzw. dessen Gemischen mit seinen
Isomeren und/oder höheren Homologen. Derartige aromatische Lackpolyisocyanate sind
10 beispielsweise die Urethangruppen aufweisenden Isocyanate, wie sie durch Umsetzung von
überschüssigen Mengen an 2,4-Diisocyanatotoluol mit mehrwertigen Alkoholen wie
Trimethylolpropan und eventuell anschließender destillativer Entfernung des nicht umge-
setzten Diisocyanat-Überschusses erhalten werden. Weitere aromatische Lackpolyisocyanate
sind beispielsweise die Trimerisate der beispielhaft genannten monomeren Diisocyanate, d.h.
15 die entsprechenden Isocyanato-isocyanurate, die eventuell im Anschluß an ihre Herstellung
vorzugsweise destillativ von überschüssigen monomeren Diisocyanaten befreit worden sind.
In den Mischungen von aromatischen und (cyclo-)aliphatischen Isocyanaten werden die
Mengen dieser beiden Komponenten so gewählt, daß sichergestellt ist, daß die
Isocyanatgruppen des Präpolymeren ausschließlich oder mindestens zu 90 % (cyclo-)
20 aliphatisch gebunden sind.

Die Isocyanatkomponente A kann im übrigen aus beliebigen Gemischen der beispielhaft
genannten mehrfunktionellen Isocyanate bestehen.

25 Der Massenanteil an von den mehrfunktionellen Isocyanaten A abgeleiteten Bausteinen in
dem Polyurethanharz liegt in der Regel bei ca. 10 % bis 50 %, vorzugsweise 20 % bis 35 %,
bezogen auf die Masse des Polyurethanharzes.

Die Polycarbonat-Polyole **B1** besitzen vorzugsweise eine zahlenmittlere molare Masse M_n
30 von 400 g/mol bis 5000 g/mol, insbesondere 600 g/mol bis 2000 g/mol. Ihre Hydroxylzahl
beträgt im allgemeinen 30 mg/g bis 280 mg/g, vorzugsweise 40 mg/g bis 250 mg/g und

insbesondere 50 mg/g bis 200 mg/g. Bevorzugt werden ausschließlich difunktionelle Polycarbonat-Polyole **B1** eingesetzt; bis zu 5 % der Masse der Polycarbonat-Polyole **B1** kann jedoch auch durch drei- oder höherwertige Polyole ersetzt werden.

Die Hydroxylzahl ist gemäß DIN 53 240 definiert als der Quotient derjenigen Masse m_{KOH} an Kaliumhydroxid, die genausoviel Hydroxylgruppen aufweist wie eine zu untersuchende Probe, und der Masse m_{B} dieser Probe (Masse des Feststoffes in der Probe bei Lösungen oder Dispersionen); ihre übliche Einheit ist "mg/g".

Von diesen Polycarbonat-Polyolen sind solche bevorzugt, die nur endständige OH-Gruppen aufweisen und eine Funktionalität von kleiner als 3, vorzugsweise von 2,8 bis 2 und insbesondere von 2 besitzen. Die bevorzugten Polycarbonat-Polyole sind Polycarbonate von aliphatischen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkoholen **B11** mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, sowie von Alkylenätheralkoholen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylengruppe und insgesamt 4 bis 20 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugt sind die Polycarbonat-Polyole **B1** abgeleitet von Mischungen aus zwei oder mehreren der Alkohole **B11**. Geeignete Alkohole **B11** sind insbesondere Glykol, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, 1,2- und 1,3-Propandiol, Di- und Tripropylenglykol, 1,2- und 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol und 1,4-Dihydroxycyclohexan. Drei- oder mehrwertige Alkohole werden maximal in einer solchen Menge eingesetzt, daß ihr Massenanteil in der Gesamtmasse der Komponente **B11** bis zu 10 % beträgt. Geeignete mehrwertige Alkohole sind insbesondere Trimethyloläthan und Trimethylolpropan, Pentaerythrit und Sorbit. Besonders bevorzugt sind Mischungen aus Alkylenätheralkoholen und alpha-omega-Dihydroxyalkanen.

Die Polycarbonat-Polyole **B1** werden bevorzugt durch Umestern von Kohlensäureestern leicht flüchtiger Alkohole wie Dimethylcarbonat, Diäthylcarbonat oder cyclischen Estern von Diolen wie Äthylen- oder Propylencarbonat mit den betreffenden Alkoholen **B11** oder deren Mischungen hergestellt. Dabei können Umesterungskatalysatoren wie titan- oder zinnorganische Verbindungen eingesetzt werden.

Sofern außer den Polycarbonat-Polyolen noch andere Polyole als Komponente **B** eingesetzt werden, sind dies bevorzugt Polyätherpolyole wie beispielsweise Polyoxyäthylenpolyole, Polyoxypropylenpolyole, Polyoxybutylenpolyole und vorzugsweise Polytetrahydrofurane mit endständigen OH-Gruppen. Andere Polyole, die für die vorliegende Erfindung eingesetzt werden können, sind Acrylatpolyole oder Polyolefinpolyole, sowie zu den entsprechenden Diolen reduzierte dimere Fettsäuren.

Der Massenanteil an von der Komponente **B** abgeleiteten Bausteinen in dem Polyurethanharz liegt üblicherweise zwischen 40 % und 90 %, vorzugsweise zwischen 50 % und 80 %, bezogen auf die Masse des Polyurethanharzes.

Die gegebenenfalls zum Aufbau der Polyurethanharze eingesetzten niedermolekularen Polyole **C** bewirken in der Regel eine Versteifung der Polymerkette. Sie besitzen im allgemeinen eine molare Masse von etwa 60 g/mol bis 400 g/mol, vorzugsweise 60 g/mol bis 200 g/mol und Hydroxylzahlen von 200 mg/g bis 1500 mg/g. Sie können aliphatische, alicyclische oder aromatische Gruppen enthalten. Ihr Massenanteil, soweit sie eingesetzt werden, liegt im allgemeinen bei 0,5 % bis 20 %, vorzugsweise 1 % bis 10 %, bezogen auf die Masse der Hydroxylgruppen enthaltenden Komponenten **B** bis **D**. Geeignet sind beispielsweise die niedermolekularen Polyole mit bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen je Molekül, z.B. Äthylenglykol, Diäthylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,2- und 1,3-Butylenglykol, 1,2- und 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,6-Hexandiol, Bisphenol A (2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan), hydriertes Bisphenol A (2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan) sowie deren Mischungen, sowie als Triole Trimethyloläthan und -propan. Bevorzugt werden ausschließlich oder zumindest überwiegend (in der Regel mehr als 90 % der Masse, bevorzugt mehr als 95 %) Diole eingesetzt.

Werden bei den Verbindungen **A**, **B**, und/oder **C** trifunktionelle oder höherfunktionelle Verbindungen eingesetzt, so ist darauf zu achten, daß beim Aufbau des Präpolymeren keine Vergelung eintritt. Dies kann beispielsweise dadurch verhindert werden, daß monofunktionelle Verbindungen gemeinsam mit den tri- oder höherfunktionellen Verbindungen eingesetzt werden, wobei die Menge der monofunktionellen Verbindungen dann vorzugsweise so zu

wählen ist, daß die mittlere Funktionalität der betreffenden Komponente 2,3, bevorzugt 2,2, und insbesondere 2,1 nicht übersteigt.

Die anionogenen Verbindungen **D** enthalten mindestens eine, bevorzugt mindestens zwei mit Isocyanaten reaktive Gruppen wie Hydroxyl-, Amino- und Mercaptan-Gruppen und mindestens eine Säuregruppe, die bei zumindest teilweiser Neutralisation in wäßriger Lösung oder Dispersion Anionen bildet. Solche Verbindungen sind beispielsweise in den US-Patentschriften 34 12 054 und 36 40 924 sowie in den DE-Offenlegungsschriften 26 24 442 und 27 44 544 beschrieben, auf die hier Bezug genommen wird. Insbesondere kommen hierfür solche Polyole, vorzugsweise Diole, in Frage, die wenigstens eine Carboxyl-Gruppe, im allgemeinen 1 bis 3 Carboxyl-Gruppen je Molekül enthalten. Als zur Anionenbildung befähigte Gruppen sind auch Sulfonsäuregruppen oder Phosphonsäuregruppen geeignet. Beispiele für Verbindungen **D** sind insbesondere Dihydroxycarbonsäuren, wie alpha,alpha-Dialkylolalkansäuren, insbesondere alpha,alpha-Dimethylolalkansäuren wie 2,2-Dimethylol-essigsäure, 2,2-Dimethylolpropionsäure, 2,2-Dimethylolbuttersäure, 2,2-Dimethylolpentansäure und die isomeren Weinsäuren, weiterhin Polyhydroxysäuren wie Glukonsäure. Besonders bevorzugt ist dabei 2,2-Dimethylolpropionsäure. Aminogruppenhaltige Verbindungen **D** sind beispielsweise 2,5-Diaminovaleriansäure (Ornithin) und 2,4-Diaminotoluolsulfonsäure-(5). Es können auch Gemische der genannten Verbindungen **D** zum Einsatz kommen. Der Massenanteil der von der Komponente **D** abgeleiteten Bausteine in dem Polyurethanharz liegt im allgemeinen bei 2 % bis 20 %, vorzugsweise bei 4 % bis 10 %, bezogen auf die Masse des Polyurethanharzes.

Die Verbindungen **E** befinden sich überwiegend, vorzugsweise zu 70 % bis 90 %, jeweils an den Kettenenden der Moleküle und schließen diese ab (Kettenstopper). Geeignete Polyole besitzen mindestens drei, vorzugsweise 3 oder 4 Hydroxylgruppen im Molekül. Genannt seien hier beispielsweise Glycerin, Hexantriol, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Diglycerin, Trimethyloläthan und Trimethylolpropan, wobei letzteres bevorzugt ist. Als Kettenstopper wird die Komponente **E** im Überschuß eingesetzt, also in einer solchen Menge, daß die Anzahl der Hydroxylgruppen in der eingesetzten Menge der Komponente **E** die der noch vorhandenen Isocyanatgruppen im Präpolymeren **ABCD** übersteigt. Der Massenanteil an von

der Komponente E abgeleiteten Bausteine im Polyurethanharz liegt üblicherweise zwischen 2 % und 15 %, vorzugsweise 5 % bis 15 %, bezogen auf die Masse des Polyurethanharzes. Gegebenenfalls finden sich die von der Komponente E abgeleiteten Bausteine in Mischung mit den Bausteinen abgeleitet von G und/oder H im Polyurethanharz.

Die Verbindungen G (Kettenstopper) sind monofunktionelle, mit NCO-Gruppen reaktive Verbindungen, wie Monoamine, insbesondere mono-sekundäre Amine, oder Monoalkohole. Genannt seien hier beispielsweise: Methylamin, Äthylamin, n-Propylamin, n-Butylamin, n-Octylamin, Laurylamin, Stearylamin, Isononyloxypropylamin, Dimethylamin, Diäthylamin, Di-n- und Di-isopropylamin, Di-n-butylamin, N-Methylaminopropylamin, Diäthyl- und Dimethylaminopropylamin, Morpholin, Piperidin, bzw. geeignet substituierte Derivate davon, Amidoamine aus diprimären Aminen und Monocarbonsäuren, sowie Monoketimine von diprimären Aminen, und primär/tertiäre Amine, wie N,N-Dimethylaminopropylamin.

Vorzugsweise kommen für G auch Verbindungen in Betracht, die aktiven Wasserstoff mit gegenüber NCO-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität enthalten, insbesondere Verbindungen, die neben einer primären Aminogruppe auch sekundäre Aminogruppen, oder neben einer OH-Gruppe auch COOH-Gruppen oder neben einer Aminogruppe (primär oder sekundär) auch OH-Gruppen aufweisen, wobei die letzteren besonders bevorzugt sind. Beispiele hierfür sind: primäre/sekundäre Amine, wie 3-Amino-1-methylaminopropan, 3-Amino-1-äthylaminopropan, 3-Amino-1-cyclohexylaminopropan, 3-Amino-1-methylaminobutan; Monohydroxycarbonsäuren, wie Hydroxyessigsäure, Milchsäure oder Äpfelsäure, weiterhin Alkanolamine wie N-Aminoäthyläthanolamin, Äthanolamin, 3-Aminopropanol, Neopentanolamin und besonders bevorzugt Diäthanolamin. Gegebenenfalls können auch solche Verbindungen G eingesetzt werden, die außer den gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen noch olefinische Doppelbindungen enthalten. Die so erhaltenen Polyurethane können nach dem Aufbringen auf ein Substrat durch Einwirkung von energiereicher Strahlung wie UV-Strahlen oder Elektronenstrahlen vernetzt werden.

Auf diese Weise können, ebenso wie bei der Verwendung der Verbindungen E, zusätzliche funktionelle Gruppen in das polymere Endprodukt eingebracht und dieses damit reaktions-

fähiger gegenüber Härtern gemacht werden, falls dies gewünscht ist. Der Massenanteil an von der Komponente **G** abgeleiteten Bausteine in dem Polyurethanharz liegt üblicherweise zwischen 2 % und 20 %, vorzugsweise 3 % und 10 %, bezogen auf die Masse des Polyurethanharzes.

Die Verbindungen **H** sind die sogenannten Kettenverlängerer. Als solche kommen die hierfür bekannten, mit NCO-Gruppen reaktiven und vorzugsweise difunktionellen Verbindungen in Frage, die nicht identisch mit **B**, **C**, **D**, **E** und **G** sind und zumeist zahlenmittlere molare Massen bis zu 400 g/mol aufweisen. Genannt seien hier beispielsweise Wasser, Diamine wie Äthylendiamin, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, Hexamethyldiamin, Isophorondiamin, Diäthylentriamin, Triäthylentetramin, wobei die Amine auch Substituenten, wie OH-Gruppen, tragen können. Solche Polyamine sind beispielsweise in der DE-Offenlegungsschrift 36 44 371 beschrieben. Der Massenanteil an von der Komponente **H** abgeleiteten Bausteine in dem Polyurethanharz liegt üblicherweise zwischen 1 % und 10 %, vorzugsweise 2 % und 5 %, bezogen auf die Masse des Polyurethanharzes.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Polyurethanharzes erfolgt bevorzugt in der Weise, daß man aus den mehrfunktionellen Isocyanaten **A**, den Polyolen gemäß **B**, gegebenenfalls den niedermolekularen Polyolen **C** sowie den Verbindungen **D** zunächst ein Polyurethan-Präpolymere herstellt, das im Mittel mindestens 1,7, vorzugsweise 2 bis 2,5 freie Isocyanatgruppen pro Molekül enthält, dieses Präpolymere dann mit den Verbindungen **E** und/oder **G** gegebenenfalls in Abmischung mit geringen Mengen an Verbindungen **H**, in einem nicht-wäßrigen System umsetzt, wobei die Komponente **E** im stöchiometrischen Überschuß (Anzahl der Hydroxylgruppen in **E** ist größer als die Anzahl der Isocyanatgruppen in dem im ersten Schritt hergestellten Präpolymer) eingesetzt wird, und das vollständig ausreagierte Polyurethanharz vorzugsweise abschließend neutralisiert und ins wäßrige System überführt. Gegebenenfalls kann auch die Umsetzung mit **G** nach der Überführung ins wäßrige System erfolgen.

Die Herstellung des Polyurethan-Präpolymeren im ersten Schritt erfolgt dabei nach den bekannten Verfahren. Hierbei wird das mehrfunktionelle Isocyanat **A** gegenüber den Polyolen

B bis **D** im Überschuß eingesetzt, so daß ein Produkt mit freien Isocyanatgruppen resultiert. Diese Isocyanatgruppen sind end- und/oder seitenständig, vorzugsweise endständig. Zweckmäßigerweise ist dabei die Menge des mehrfunktionellen Isocyanats **A** so groß, daß das Verhältnis der Anzahl von Isocyanatgruppen in der eingesetzten Menge der Komponente **A** zur Gesamtzahl der OH-Gruppen in den eingesetzten Polyolen **B** bis **D** 1,05 bis 1,4, vorzugsweise 1,1 bis 1,3 beträgt.

Die Umsetzung zur Herstellung des Präpolymeren wird normalerweise bei Temperaturen von 55 °C bis 95 °C, vorzugsweise 60 °C bis 75 °C, je nach Reaktivität des eingesetzten Isocyanats, durchgeführt, in der Regel ohne Anwesenheit eines Katalysators, jedoch vorzugsweise in Gegenwart von gegenüber Isocyanaten inaktiven Lösungsmitteln. Hierfür kommen insbesondere solche Lösungsmittel in Betracht, die mit Wasser verträglich sind, wie die weiter unten genannten Äther, Ketone und Ester sowie N-Methylpyrrolidon. Der Massenanteil dieses Lösungsmittels überschreitet zweckmäßigerweise nicht 30 %, und liegt vorzugsweise im Bereich von 5 % bis 20 %, jeweils bezogen auf die Summe aus den Massen des Polyurethanharzes und des Lösungsmittels. Zweckmäßigerweise wird dabei das mehrfunktionelle Isocyanat **A** der Lösung der übrigen Komponenten zugegeben. Es besteht jedoch ebenfalls die Möglichkeit, zunächst das Isocyanat **A** zu dem Polyol **B** und gegebenenfalls die Komponente **C** zuzugeben und das so erzeugte Präpolymer **ABC** mit der Komponente **D**, die in einem gegenüber Isocyanaten inaktiven Lösungsmittel, vorzugsweise N-Methylpyrrolidon oder Ketone, gelöst ist, zu dem Präpolymer **ABCD** umzusetzen.

Das Präpolymere **ABCD** oder dessen Lösung wird dann mit Verbindungen gemäß **E** und/oder **G**, gegebenenfalls in Abmischung mit **H**, umgesetzt, wobei die Temperatur zweckmäßigerweise im Bereich von 50 °C bis 160 °C, vorzugsweise zwischen 70 °C und 140 °C liegt, bis der NCO-Gehalt in der Reaktionsmischung praktisch auf Null abgesunken ist. Falls die Verbindung **E** eingesetzt wird, so wird diese im Überschuß (die Anzahl der Hydroxylgruppen in **E** übersteigt die Anzahl der Isocyanatgruppen im Präpolymer **ABCD**) zugegeben. Die Menge an **E** liegt dabei zweckmäßigerweise so, daß das Verhältnis der Anzahl von NCO-Gruppen im Präpolymeren **ABCD** bzw. des vorher gegebenenfalls schon mit Verbindungen gemäß **G** und/oder **H** umgesetzten Präpolymeren **ABCD(G/H)** zur Anzahl der reaktiven

Gruppen von **E** 1:1,05 bis 1:5, vorzugsweise 1:1 bis 1:3 beträgt. Die Masse an **G** und/oder **H** kann dabei 0 % bis 90 %, vorzugsweise 2 % bis 20 %, bezogen auf die Masse von **E** betragen.

5 Ein Teil der in dem so hergestellten Polyurethan gebundenen (nicht neutralisierten) Säuregruppen, vorzugsweise 5 % bis 30 %, kann gegebenenfalls mit difunktionellen mit Säuregruppen reaktiven Verbindungen, wie Diepoxiden, umgesetzt werden.

10 Zur Neutralisation des resultierenden, vorzugsweise COOH-Gruppen enthaltenden Polyurethans sind insbesondere tertiäre Amine geeignet, z.B. Trialkylamine mit 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 6 C-Atomen in jedem Alkylrest. Beispiele hierfür sind Trimethylamin, Triäthylamin, Methyldiäthylamin, Tripropylamin. Die Alkylreste können beispielsweise auch Hydroxylgruppen tragen, wie bei den Dialkylmonoalkanol-, Alkyldialkanol- und Trialkanolaminen. Ein Beispiel hierfür ist Dimethyläthanolamin, das bevorzugt als
15 Neutralisationsmittel dient.

Wird die Kettenverlängerung in organischer Phase durchgeführt, oder werden Neutralisation und Kettenverlängerung zusammen mit der Dispergierung in einem Schritt durchgeführt, so sind als Neutralisationsmittel gegebenenfalls auch anorganische Basen, wie Ammoniak oder
20 Natrium- bzw. Kaliumhydroxid einsetzbar.

Das Neutralisationsmittel wird zumeist in solchen Mengen eingesetzt, daß das Verhältnis der Stoffmenge von Amingruppen bzw. in wäßriger Lösung gebildeten Hydroxylionen zur Stoffmenge der Säuregruppen des Präpolymeren ca. 0,3:1 bis 1,3:1, vorzugsweise ca. 0,5:1
:5 bis 1:1 beträgt.

Die Neutralisation, die in der Regel zwischen Raumtemperatur und 110 °C erfolgt, kann in beliebiger Weise durchgeführt werden, z.B. so, daß das wasserhaltige Neutralisationsmittel dem Polyurethanharz zugegeben wird oder umgekehrt. Es ist aber auch möglich, daß man
0 zuerst das Neutralisationsmittel dem Polyurethanharz zufügt und danach erst das Wasser. Im

allgemeinen erhält man so einen Festkörper-Massenanteil in der Dispersion von 20 % bis 70 %, bevorzugt 30 % bis 50 %.

Beschichtungsmittel, die die erfindungsgemäßen wasserverdünnbaren Polyurethan-Dispersionen als Bindemittel enthalten, führen zu soft-feel-Beschichtungen, die gegenüber den bekannten Beschichtungen, in denen Polyester-Polyole als Baustein für die Polyurethane verwendet sind, erheblich verbesserte Gebrauchseigenschaften aufweisen und insbesondere keine klebrigen Oberflächen ergeben. Die vorteilhaften Eigenschaften ergeben sich unabhängig vom beschichteten Substrat, wie durch Testreihen auf Metallen, Kunststoffen, Holz und mineralischen Untergründen wie Stein und Beton bestätigt wurde.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele erläutert.

Beispiele

Beispiel 1 Herstellung eines Polycarbonatdiols PC1

600 g Diäthylenglykol und 1320 g 1,6-Hexandiol wurden in einen Dreihalskolben mit aufgesetzter Füllkörperkolonne und Tropftrichter unter einer Stickstoffatmosphäre vorgelegt und auf 200 °C erwärmt. Anschließend wurden 1,6 g Tetraisopropyltitanat zugegeben und insgesamt 1608 g Dimethylcarbonat submers so zugegeben, daß die Kolonnenkopftemperatur unter 59 °C blieb. Die Brechzahl des Destillats wurde dabei regelmäßig geprüft, sie blieb im Bereich von 1,3391 bis 1,3395. Nach beendeter Zudosierung wurde noch eine Stunde bei der Temperatur gehalten, anschließend wurde die Temperatur auf 180 °C gesenkt. Das unreaktierte Dimethylcarbonat wurde zusammen mit dem gebildeten Methanol durch Destillation unter vermindertem Druck (100 bis 180 hPa) entfernt; es verblieben ca. 2270 g eines Polycarbonatdiols mit einer Hydroxylzahl von 171 mg/g, einem Staudinger-Index (gemessen in Chloroform bei 23 °C) von 8,6 cm³/g und einer dynamischen Viskosität (25 s⁻¹; 23 °C) von 3690 mPa·s.

Beispiel 2 Herstellung eines Polycarbonatdiols PC2

Entsprechend dem Procedere in Beispiel 1 wurden 600 g Diäthylenglykol, 1257 g 1,6-Hexandiol und 48 g Trimethylolpropan vorgelegt, mit den gleichen Mengen Katalysator und Dimethylcarbonat ergaben sich 2255 g eines Polycarbonat-Polyols mit einer Hydroxylzahl von 170 mg/g.

Beispiel 3 Polyurethandispersion 1

935 g des Polycarbonat-Diols PC1 aus Beispiel 1, 20 g Trimethylolpropan und 73 g Dimethylolpropionsäure wurden in einem Reaktionsgefäß vorgelegt und auf 120 °C erwärmt, bis sich eine klare Lösung ergeben hatte. Während ca. 90 Minuten wurden 260 g Hexamethylendiisocyanat submers bei dieser Temperatur unter Kühlung zudosiert. Nach einer Stunde Nachrühren wurde auf 95 °C abgekühlt und eine Mischung von 39 g Dimethyläthanolamin und 39 g voll entsalztem Wasser innerhalb von 15 Minuten eingerührt. Anschließend wurden bei 85 °C bis 90 °C weitere 1210 g Wasser eingerührt; die resultierende Dispersion wurde noch eine Stunde bei dieser Temperatur nachgerührt. Nach Abkühlen auf ca. 30 °C wurde durch ein 25 µm-Vliesfilter filtriert. Es ergaben sich 2576 g einer Polyurethan-Dispersion mit einem Festkörper-Massenanteil von ca. 50 %, einer dynamischen Viskosität von ca. 34 300 mPa·s, einer Säurezahl von ca. 22 mg/g und einer Aminzahl von ca. 19,1 mg/g. Der pH-Wert wurde nach Verdünnung mit Wasser auf einen Festkörper-Massenanteil von 10 % zu 7,5 bestimmt.

Beispiel 4 Polyurethandispersion 2

Entsprechend dem Procedere in Beispiel 3 wurde eine Polyurethandispersion hergestellt aus 955 g des Polycarbonat-Polyols PC2 aus Beispiel 2, 73 g Dimethylolpropionsäure, 260 g Hexamethylendiisocyanat und einer Mischung von 39 g Dimethyläthanolamin und 39 g Wasser. Nach Verdünnung mit 1210 g Wasser, Abkühlen und Filtrieren über ein 25 µm-Vliesfilter ergaben sich 2576 g einer Polyurethan-Dispersion mit einem Festkörpermassenanteil von ca. 50% und einer Viskosität von ca. 25100 mPa·s.

Beispiel 5 Polyurethandispersion 3 (kettenverlängert)**Beispiel 5.1 Präpolymer**

5 955 g des Polycarbonat-Polyols PC2 aus Beispiel 2 und 73 g Dimethylolpropionsäure wurden in einen Reaktionsgefäß vorgelegt und auf 100 °C erwärmt, bis sich eine klare Lösung ergeben hatte. Danach wurde die Mischung auf 60 °C gekühlt. Dabei wurde sie leicht trübe. Während ca. 30 Minuten wurden 417 g Hexamethylendiisocyanat submers bei dieser Temperatur unter Kühlung zudosiert. Es wurde solange nachgerührt, bis der Massenanteil an
10 freien Isocyanatgruppen in der Reaktionsmischung auf ca. 2,8 % gefallen war.

Beispiel 5.2 Polyurethan-Dispersion

15 In einem weiteren Reaktionsgefäß wurden 91 g Diäthanolamin, 2265 g Wasser und 39 g Dimethyläthanolamin gemischt; die Mischung wurde auf 60 °C geheizt und anschließend wurde das Präpolymer aus Beispiel 5.1 unter gutem Rühren eindispergiert. Nach einer Stunde Nachrühren wurde auf 35 °C abgekühlt und durch ein 25 µm-Vliesfilter filtriert. Es ergaben sich 3840 g einer Polyurethan-Dispersion mit einem Festkörper-Massenanteil von ca. 40 %.

Beispiel 6 Polyurethandispersion 4

Das Procedere aus Beispiel 5 wurde wiederholt, wobei 935 g des Polycarbonat-Diols PC1 aus Beispiel 1, 20 g Trimethylolpropan und 73 g Dimethylolpropionsäure vorgelegt wurden. Nach Zugabe von 417 g Hexamethylendiisocyanat wurde solange reagiert, bis der
25 Massenanteil von freien Isocyanatgruppen auf ca. 2,8 % gefallen war.

Das Präpolymer wurde mit einer Mischung von 39 g Dimethyläthanolamin und 1000 g Wasser, das auf 60 °C temperiert war, dispergiert und 10 Minuten danach mit einer Mischung
30 aus 28,3 g Triethylentetramin in 451 g Wasser weiter umgesetzt. Nach Filtration über ein

25 µm-Vliesfilter ergaben sich 2960 g einer Polyurethan-Dispersion mit einem Festkörper-Massenanteil von ca. 49 % und einer Viskosität (23 °C, 25 s⁻¹) von 1300 mPa·s.

Beispiel 7 Vergleichsbeispiel

Beispiel 7.1 Polyester-Polyol

Eine Mischung von 32,2 kg Diäthylenglykol und 16,42 kg Äthylenglykol wurde mit 72 kg Adipinsäure unter Zusatz von 330 g Dibutylzinndilaurat auf 150 °C erhitzt. Das entstehende Wasser wurde durch Zusatz von Xylol ausgekreist, wobei im Verlauf von drei Stunden die Temperatur bis auf 220 °C gesteigert wurde. Die Mischung wurde bei dieser Temperatur gehalten, bis eine Säurezahl von unter 3 mg/g erreicht war. Die Hydroxylzahl des erhaltenen Polyesters betrug ca. 50 mg/g, bei 23 °C und einem Schergefälle von 25 s⁻¹ wurde eine Viskosität von ca. 10 mPa·s gemessen.

Beispiel 7.2 Polyesterurethan

9,8 kg des Polyesterpolyols aus Beispiel 7.1 wurden mit 345 g Trimethylolpropan, 25 g Äthylenglykol, 109 g 1,6-Hexandiol und 741 g Dimethylolpropionsäure gemischt und auf 130 °C erwärmt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurden 1730 g 1,6-Diisocyanatohexan während ca. 20 Minuten zugefügt und diese Temperatur noch ca. 1 Stunde gehalten. Nach Abkühlen auf 80 °C wurde durch Zugabe von ca. 290 g Dimethyläthanolamin neutralisiert und in ca. 10 kg Wasser dispergiert zu einer feinteiligen Dispersion mit einem Festkörper-Massenanteil von ca. 55 %. Diese Dispersion hatte eine Viskosität von ca. 1000 mPa·s bei 23 °C und einem Schergefälle von ca. 25 s⁻¹. Die Hydroxylzahl betrug ca. 40 mg/g, die Säurezahl ca. 27 mg/g (jeweils bezogen auf den Feststoff der Dispersion).

Beispiel 8 Lackformulierung

Es wurde ein Zweikomponentenlack (Lack A) hergestellt mit der folgenden Formulierung, wobei jeweils die mit einer römischen Zahl bezeichneten Teilschritte nacheinander ausgeführt wurden:

I (80,00 g Polyurethandispersion aus Beispiel 3

(6,70 g Wasser deionisiert

(0,50 g @DNE Entschäumer (Bayer AG)

(1,50 g Methoxypropanol

II(1,60 g @Colanyl schwarz PR 130 (Clariant Deutschland GmbH)

(9,00 g @ Acematt TS 100 (Degussa AG) (Kieselsäure)

III(0,10 g Dibutylzinndilaurat

(0,40 g @Byk 346 (Byk) (Benetzungsmittel, Polyäther-modifiziertes Polydimethylsiloxan)

(0,20 g @DNE Entschäumer (Bayer AG)

100,0 g

IV(Komponente 2,

(10,0 g @Bayhydur 3100 (Bayer AG)

Zur Herstellung des Lacks wurde Teil I vorgelegt und gut gemischt. Anschließend wurden die Komponenten des Teils II zugesetzt und die Mischung wurde zwanzig Minuten auf einer Perlmühle dispergiert. Danach wurden die Komponenten des Teils III zugemischt. Unmittelbar vor der Verarbeitung wurde der Teil IV, @Bayhydur 3100, zugesetzt.

Die Mischung der Teile I bis III hatte einen Festkörper-Massenanteil von ca. 50 %, der erzeugte Lack (Teile I bis IV) eine Viskosität gemessen als Auslaufzeit aus einem Becher nach DIN EN ISO 2431 bei 23 °C und einer Auslauföffnung mit einem Durchmesser von 5 mm

von ca. 38 s. Das Pigment/Bindemittelverhältnis (Masse des Pigments geteilt durch die Masse des Festkörper-Anteils des Bindemittels) betrug 0,2 : 1. Die Topfzeit des fertig gemischten Lacks (Teile I bis IV) betrug bei Raumtemperatur (23 °C) in einem offenen Gefäß ca. vier Stunden.

Als Vergleichsbeispiel wurde ein Vergleichslack (Lack V) auf dieselbe Weise hergestellt, nur daß dabei die Dispersion aus Beispiel 7 verwendet wurde.

Beispiel 9 Prüfung der Lacke

Die beiden Polyurethandispersionen aus Beispiel 3 und 7 (Vergleich) wurden 4 Wochen bei 40 °C gelagert. Wöchentlich wurde die Säurezahl titriert sowie die Viskosität gemessen. Die erfindungsgemäße Dispersion des Beispiels 3 blieb dabei unverändert. Bei der Dispersion des Vergleichsbeispiels 7 nahm die Säurezahl deutlich zu, und die Viskosität nahm um über 3 Zehnerpotenzen ab.

Die Ergebnisse dieser Lagertests sind in den Fig. 1 und 2 dargestellt. Dabei zeigt Fig. 1 den zeitlichen Verlauf der Viskosität und der Säurezahl der Polyurethandispersion gemäß Beispiel 3 bei Lagerung bei einer Temperatur von 40 °C. In Fig. 2 sind der Verlauf der Viskosität der Dispersion und der Säurezahl für die Polyurethandispersion des Vergleichsbeispiels (Beispiel 7) dargestellt.

Mit dem erfindungsgemäßen Lack A und dem als Vergleich dienenden Lack V aus Beispiel 8 wurden Beschichtungen auf PVC-Platten durch Spritzen hergestellt, die nach einer Abluftzeit von dreißig Minuten bei Raumtemperatur für weitere dreißig Minuten bei 80 °C im Ofen getrocknet wurden. Die so beschichteten Platten wurden weitere vierundzwanzig Stunden bei 60 °C forciert gealtert. Danach wurden beide Platten für 3 Tage in einem Klimaschrank gelagert, der eine bei 90 °C mit Wasserdampf gesättigte Atmosphäre enthielt. An den so gealterten Beschichtungen wurde die Haptik geprüft. Die PVC-Platte, die mit dem

erfindungsgemäßen Lack A beschichtet war, blieb unverändert. Die Beschichtung mit dem Lack V des Vergleichsbeispiels zeigte eine leichte Oberflächenklebrigkeit.

O-O-O-O

Patentansprüche

1. Wasserverdünnbare Polyurethan-Dispersionen, enthaltend Bausteine abgeleitet von Polyisocyanaten **A**, Polyolen **B** mit einer zahlenmittleren molaren Masse M_n von mindestens 400 g/mol, Verbindungen **D**, die mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweisen, niedermolekularen Polyolen **E**, die gegenüber Isocyanatgruppen keine weiteren reaktiven Gruppen tragen, Verbindungen **G**, die gegenüber Isocyanaten monofunktionell sind oder aktiven Wasserstoff unterschiedlicher Reaktivität enthalten und von den Verbindungen **E** verschieden sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyole **B** mindestens einen Massenanteil von 85 % an Polycarbonat-Polyolen **B1** enthalten.

2. Wasserverdünnbare Polyurethan-Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Bausteine abgeleitet von niedermolekularen Polyolen **C** mit M_n unter 400 g/mol enthalten.

3. Wasserverdünnbare Polyurethan-Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Bausteine enthalten abgeleitet von Verbindungen **H**, die von **B**, **C**, **D**, **E** und **G** verschieden sind und mindestens zwei mit NCO-Gruppen reaktive Gruppen enthalten.

4. Wasserverdünnbare Polyurethan-Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polycarbonat-Polyole **B1** eine zahlenmittlere molare Masse M_n von 400 g/mol bis 5000 g/mol und eine Hydroxylzahl von 30 mg/g bis 280 mg/g besitzen.

5. Wasserverdünnbare Polyurethan-Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente **B1** ausschließlich difunktionelle Polycarbonat-Polyole **B1** eingesetzt sind.

6. Wasserverdünnbare Polyurethan-Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bis zu 5 % der Masse der Polycarbonat-Polyole **B1** drei- oder höherwertige Polycarbonat-Polyole sind.

5 7. Wasserverdünnbare Polyurethan-Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polycarbonat-Polyolen **B1** nur endständige OH-Gruppen aufweisen.

8. Wasserverdünnbare Polyurethan-Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polycarbonat-Polyole **B1** Polycarbonate sind von aliphatischen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkoholen **B11** mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen sowie von Alkylenätheralkoholen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylengruppe und insgesamt 4 bis 20 Kohlenstoffatomen.

9. Wasserverdünnbare Polyurethan-Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polycarbonat-Polyole **B1** abgeleitet sind von Mischungen aus Alkylenätheralkoholen und alpha-omega-Dihydroxyalkanen.

10. Wasserverdünnbare Polyurethan-Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente **B** noch weitere Polyole enthält ausgewählt aus Polyätherpolyolen, Acrylatpolyolen und Polyolefinpolyolen.

11. Beschichtungsmittel enthaltend wasserverdünnbare Polyurethan-Dispersionen nach Anspruch 1.

12. Verwendung von wasserverdünnbaren Polyurethan-Dispersionen nach Anspruch 1 zur Herstellung von Beschichtungen.

1/1

FIG. 1

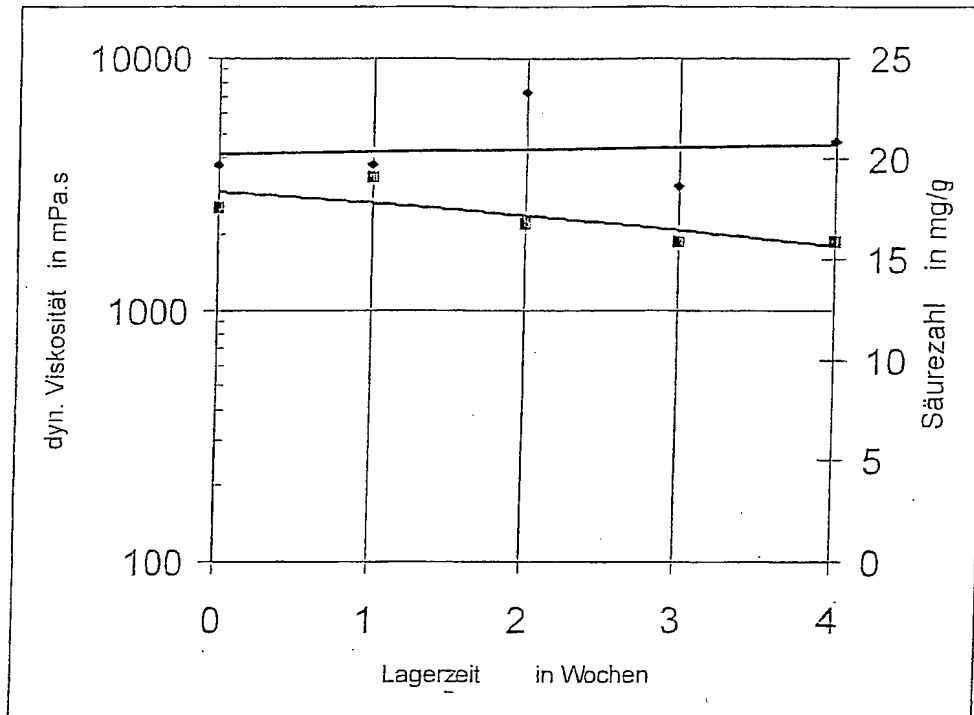
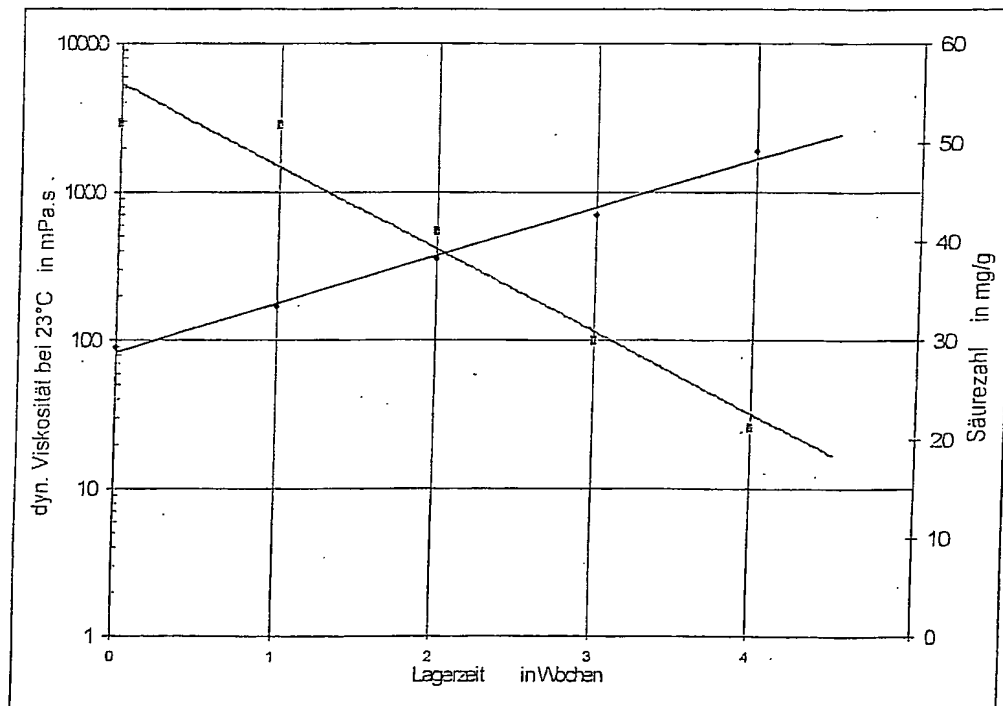


FIG. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Initial Application No
PCT/EP2004/006689

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/08 C08G18/12 C08G18/44 C09D175/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 669 352 A (BAYER AG) 30 August 1995 (1995-08-30) cited in the application example 1 claim 1	1-12
X	EP 0 525 567 A (BAYER AG) 3 February 1993 (1993-02-03) example 8	1-12
X	EP 0 665 563 A (DIAFOIL HOECHST CO LTD) 2 August 1995 (1995-08-02) Synthesebeispiel 1	1-12
X	US 6 084 051 A (HOVESTADT WIELAND ET AL) 4 July 2000 (2000-07-04) Vergleichsbeispiel 7	1-12
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 October 2004

Date of mailing of the international search report

03/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Müller, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No
PCT/EP2004/006689

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 784 097 A (BAYER AG) 16 July 1997 (1997-07-16) example 1 -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/006689

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0669352	A	30-08-1995	DE 4406159 A1	31-08-1995
			AT 174355 T	15-12-1998
			CA 2143026 A1	26-08-1995
			DE 59504453 D1	21-01-1999
			EP 0669352 A1	30-08-1995
			ES 2124444 T3	01-02-1999
			JP 7247333 A	26-09-1995
			US 5569707 A	29-10-1996
EP 0525567	A	03-02-1993	DE 4125454 A1	04-02-1993
			AT 142235 T	15-09-1996
			CA 2074928 A1	02-02-1993
			DE 59207037 D1	10-10-1996
			EP 0525567 A2	03-02-1993
			ES 2091374 T3	01-11-1996
			FI 923451 A	02-02-1993
			JP 3456657 B2	14-10-2003
			JP 5194909 A	03-08-1993
			NO 922824 A	02-02-1993
			US 5629402 A	13-05-1997
EP 0665563	A	02-08-1995	JP 7211584 A	11-08-1995
			DE 69500385 D1	07-08-1997
			DE 69500385 T2	05-02-1998
			EP 0665563 A1	02-08-1995
			US 5494727 A	27-02-1996
US 6084051	A	04-07-2000	DE 19824484 A1	09-12-1999
			CA 2272759 A1	02-12-1999
			EP 0962476 A1	08-12-1999
			JP 2000034331 A	02-02-2000
EP 0784097	A	16-07-1997	DE 19548030 A1	26-06-1997
			AT 197056 T	15-11-2000
			CA 2193031 A1	22-06-1997
			DE 59606024 D1	23-11-2000
			EP 0784097 A1	16-07-1997
			ES 2152478 T3	01-02-2001
			US 5738912 A	14-04-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In ionales Aktenzeichen

PCT/EP2004/006689

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G18/08 C08G18/12 C08G18/44 C09D175/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 669 352 A (BAYER AG) 30. August 1995 (1995-08-30) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 1 Anspruch 1	1-12
X	EP 0 525 567 A (BAYER AG) 3. Februar 1993 (1993-02-03) Beispiel 8	1-12
X	EP 0 665 563 A (DIAFOIL HOECHST CO LTD) 2. August 1995 (1995-08-02) Synthesebeispiel 1	1-12
X	US 6 084 051 A (HOVESTADT WIELAND ET AL) 4. Juli 2000 (2000-07-04) Vergleichsbeispiel 7	1-12
	----- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Oktober 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

03/11/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Müller, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/006689

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 784 097 A (BAYER AG) 16. Juli 1997 (1997-07-16) Beispiel 1 -----	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/006689

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0669352	A	30-08-1995	DE 4406159 A1	31-08-1995
			AT 174355 T	15-12-1998
			CA 2143026 A1	26-08-1995
			DE 59504453 D1	21-01-1999
			EP 0669352 A1	30-08-1995
			ES 2124444 T3	01-02-1999
			JP 7247333 A	26-09-1995
			US 5569707 A	29-10-1996
EP 0525567	A	03-02-1993	DE 4125454 A1	04-02-1993
			AT 142235 T	15-09-1996
			CA 2074928 A1	02-02-1993
			DE 59207037 D1	10-10-1996
			EP 0525567 A2	03-02-1993
			ES 2091374 T3	01-11-1996
			FI 923451 A	02-02-1993
			JP 3456657 B2	14-10-2003
			JP 5194909 A	03-08-1993
			NO 922824 A	02-02-1993
			US 5629402 A	13-05-1997
EP 0665563	A	02-08-1995	JP 7211584 A	11-08-1995
			DE 69500385 D1	07-08-1997
			DE 69500385 T2	05-02-1998
			EP 0665563 A1	02-08-1995
			US 5494727 A	27-02-1996
US 6084051	A	04-07-2000	DE 19824484 A1	09-12-1999
			CA 2272759 A1	02-12-1999
			EP 0962476 A1	08-12-1999
			JP 2000034331 A	02-02-2000
EP 0784097	A	16-07-1997	DE 19548030 A1	26-06-1997
			AT 197056 T	15-11-2000
			CA 2193031 A1	22-06-1997
			DE 59606024 D1	23-11-2000
			EP 0784097 A1	16-07-1997
			ES 2152478 T3	01-02-2001
			US 5738912 A	14-04-1998

THIS PAGE BLANK (USPTO)